

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-148543

(43) 公開日 平成9年(1997)6月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	27/115		H 0 1 L 27/10	4 3 4
	21/318		21/318	C
	29/78		29/78	3 0 1 P
	21/336			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-305966

(22) 出願日 平成7年(1995)11月24日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 長嶺 真

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 佐竹 秀喜

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 高木 信一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

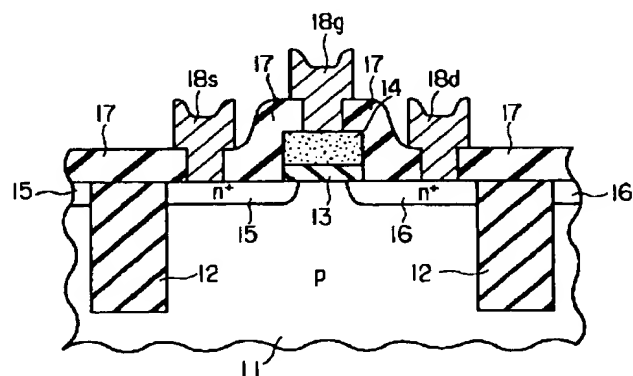
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 信頼性の高いゲート酸化膜を形成すること。

【解決手段】 p型シリコン基板11の表面に形成した酸化シリコン膜を窒化して窒化酸化シリコン膜20を形成した後、この窒化酸化シリコン膜20を酸素ラジカルにより再酸化して、膜中のトラップサイトを少なくするとともに、ゲート酸化膜13とシリコン基板11との界面を平坦化する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】シリコン層を酸化して酸化シリコン膜を形成する工程と、
この酸化シリコン膜を窒化して窒化酸化シリコン膜を形成する工程と、
この窒化酸化シリコン膜を酸素原子を有する分子を含むガスのプラズマに晒して改質する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】シリコン層を酸化して酸化シリコン膜を形成する工程と、
この酸化シリコン膜を窒化して窒化酸化シリコン膜を形成する工程と、
この窒化酸化シリコン膜を酸素ラジカルまたはオゾンを含むガスに晒して改質する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3】シリコン層を酸化して酸化シリコン膜を形成する工程と、
この酸化シリコン膜を窒化して窒化酸化シリコン膜を形成する工程と、
この窒化酸化シリコン膜の表面から該窒化酸化シリコン膜と前記シリコン層との界面まで酸素ラジカルを拡散させることにより、前記窒化酸化シリコン膜中の欠陥を低減するとともに、前記窒化酸化シリコン膜と前記シリコン層との界面を平坦化する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化酸化シリコン膜を有する半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】低コスト、高信頼性かつ高速書き込み特性を特徴とする NAND 型 EEPROM が、磁気メモリの代替品として注目されている。NAND 型 EEPROM においては、電荷を貯めるための電極（フローティングゲート電極）と、フローティングゲート電極に電荷を出し入れするための電界を形成するための電極（コントロールゲート電極）の 2 つの電極を有している。

【0003】この種の EEPROM においては、一般的には、コントロールゲート電極に高い電圧を印加して、基板からゲート絶縁膜を介してフローティングゲート電極に電子を出し入れすることで、電気的な書き込みおよび消去を行なっている。

【0004】基板とフローティングゲート電極との間の電子の出し入れは、Fowler-Nordheim トンネル機構を利用して行なわれる。このため、基板とフローティングゲート電極との間のゲート絶縁膜は、トンネルゲート絶縁膜と呼ばれている。

【0005】一般的に、トンネルゲート絶縁膜の大きな問題点の一つは、コントロールゲート電極に高電圧を印加して電子を出し入れしてメモリを使用するために、絶

2

縁破壊に至るまでの通過電子総量 (Q_{bd}) を、通常の MOS トランジスタのそれよりも大きくしなければならないことである。

【0006】また、コントロールゲート電極に高電圧が印加されると、トンネルゲート絶縁膜にも高電圧が印加され、低電界でのリーク電流、いわゆる、ストレス誘起リーク電流が増加するので、それを低減しなくてはならない。

【0007】これらの要求を同時に満たすトンネルゲート絶縁膜の一つの候補として、シリコン酸化膜中に窒素原子を導入した窒化酸化シリコン膜（オキシナイトライド膜）が提案されている。

【0008】オキシナイトライド膜の形成方法は次の通りである。すなわち、シリコン基板の表面に熱酸化シリコン膜を形成した後、シリコン基板を高温の窒素原子を含むガス（例えば、アンモニアガス、亜酸化窒素ガス、一酸化窒素ガス）に晒して、熱酸化シリコン膜を酸化して窒化酸化シリコン膜を形成する。最後に、乾燥酸素により窒化酸化シリコン膜を再酸化して、膜中のトラップサイトを少なくして改質する。

【0009】なお、電気的な信頼性を確保するためには、オキシナイトライド膜中における窒素濃度を数%～10%程度の濃度にする必要があると報告されている。しかしながら、EEPROM の高集積度化および書き込み高速化に対して、オキシナイトライド膜の信頼性は不十分であり、将来的に大きな問題となることが予想される。

【0010】絶縁破壊に至るまでに、オキシナイトライド膜（ゲート絶縁膜）を通過した電子の総量 Q_{bd} を指標として、ゲート絶縁膜の信頼性を見てみると、例えば、膜厚 10 nm、電流注入密度 0.1 A/cm^2 の条件では、基板から電子を注入した場合の $Q_{bd} = 22 \text{ C/cm}^2$ である。これに対し、ゲート電極から電子を注入した場合には $Q_{bd} = 8 \text{ C/cm}^2$ となる。

【0011】EEPROM では、書き込みおよび消去の両動作を行なう必要があり、電子の注入は基板およびゲート電極のいずれからも起こるので、ゲート電極から電子が注入された場合の Q_{bd} が低下してしまうことは重大な問題である。

【0012】さらに、深刻な問題はストレス誘起リーク電流である。例えば、膜厚 6 nm、電流注入密度 0.1 A/cm^2 、電子注入密度 1 C/cm^2 の条件では、ストレスリーク電流は $0.2 \mu\text{A/cm}^2$ であり、オキシナイトライド膜（ゲート絶縁膜）の膜厚が薄くなるとストレスリーク電流は当然にさらに大きくなる。

【0013】したがって、高集積化が進みゲート絶縁膜の膜厚がさらに薄くなると、ストレス誘起リーク電流が増加し、これにより、EEPROM のデータ保持特性が劣化し、EEPROM の品質が悪化するという問題が生じる。

10

20

30

40

50

【0014】

【発明が解決しようとする課題】 上述の如く、従来の EPROM では、トンネルゲート絶縁膜としてオキシナイトライド膜を使用することにより、絶縁破壊に至るまでの通過電子総量を大きくし、ストレス誘起リーク電流を小さくすることが提案されている。

【0015】 しかしながら、さらなる高集積度化および書き込み高速化に対しては、従来のオキシナイトライド膜の信頼性は不十分であるという問題があった。本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、従来よりも信頼性の高い窒化酸化シリコン膜を形成できる半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

【概要】 上記目的を達成するために、本発明に係る半導体装置の製造方法（請求項 1）は、シリコン層を酸化して酸化シリコン膜を形成する工程と、この酸化シリコン膜を窒化して窒化酸化シリコン膜を形成する工程と、この窒化酸化シリコン膜を酸素原子を有する分子を含むガスのプラズマに晒して改質する工程とを有することを特徴とする。

【0017】 また、本発明に係る半導体装置の製造方法（請求項 2）は、シリコン層を酸化して酸化シリコン膜を形成する工程と、この酸化シリコン膜を窒化して窒化酸化シリコン膜を形成する工程と、この窒化酸化シリコン膜を酸素ラジカルまたはオゾンを含むガスに晒して改質する工程とを有することを特徴とする。

【0018】 また、本発明に係る他の半導体装置の製造方法（請求項 3）は、シリコン層を酸化して酸化シリコン膜を形成する工程と、この酸化シリコン膜を窒化して窒化酸化シリコン膜を形成する工程と、この窒化酸化シリコン膜の表面から該窒化酸化シリコン膜と前記シリコン層との界面まで酸素ラジカルを拡散させることにより、前記窒化酸化シリコン膜中の欠陥を低減するとともに、前記窒化酸化シリコン膜と前記シリコン層との界面を平坦化する工程とを有することを特徴とする。

【0019】 ここで、欠陥とは、具体的には、例えば、トラップサイトである。また、本発明（請求項 1～3）において、シリコン層は、シリコン基板を含む意味で用いている。また、シリコン層は、シリコンのみからなる純粋なものに限定されるものではなく、n 型不純物、p 型不純物などの物質を含んでも良い。

【0020】 本発明の好ましい形態は以下の通りである。

（1）本発明（請求項 1）において、酸素を有する分子として、水、過酸化水素、一酸化窒素（NO）、二酸化窒素（NO₂）および一酸化二窒素（N₂O）の少なくとも一つを使用する。

（2）本発明（請求項 1～3）の最後の工程を、窒化酸

化シリコン膜に波長 175 nm 以下の光を照射しながら行なう。

（3）本発明（請求項 1～3）において、窒化酸化シリコン膜とシリコン層との界面と反対側の表面から 1 nm 以内の深さの窒化酸化シリコン膜（SiO_xN_z膜）と上記表面から 1 nm より深い窒化酸化シリコン膜（SiO_yN_z膜）との間に、 $x \geq 1.05y$ の関係がある。

【0021】 また、本発明（請求項 1～3）の窒化酸化シリコン膜を形成するには、以下のような半導体製造装置を用いると良い。

（1）本発明（請求項 1～3）の各工程を真空を破らずに連続的に行なえる半導体製造装置を用いる。

（2）上記半導体製造装置として、上記各工程を同一の真空槽で真空を破らずに連続的に行なえるものを用いる。

【0022】 【作用】 本発明（請求項 1、請求項 2）によれば、窒化酸化シリコン膜を、従来の乾燥酸素より酸化力の高い酸化種である酸素ラジカル（O^{*}）やオゾン（O₃）や、従来の乾燥酸素より酸化力の高い酸化種が含まれる雰囲気である酸素を有する分子を含むガスのプラズマに晒すことによって、酸化シリコン膜を窒化して窒化酸化シリコン膜を形成する際に形成される窒化酸化シリコン膜中のトラップサイト等の欠陥が効率よく解消され、電子トラップの発生が抑えられるとともに、シリコン層と窒化酸化シリコン膜との界面が平坦化される。また、窒化酸化シリコン膜中の窒素原子によるオキシナイトライド化の効果は存在するために、膜質の強化が同時に達成される。

【0023】 図 5 は、酸化種と酸化時間と酸化速度の関係を調べた結果を示す図である。ここでは酸化温度、雰囲気圧力をそれぞれ 940℃、5 Torr にして調べた。図 5 から、本発明で用いる酸素ラジカル（O^{*}）およびオゾン（O₃）が従来の乾燥酸素よりも酸化力が高いことは、本発明の酸化のほうが従来の乾燥酸素による熱酸化よりも酸化膜成膜速度が高いことに反映されていることが分る。

【0024】 図 6 は、酸化種とゲート電圧シフト（delta V_g）との関係を調べた結果を示す図である。ここでは、電流密度 J_g、ゲート電極極性、ゲート絶縁膜膜厚 T_{ox} をそれぞれ 0.1 A/cm²、マイナス、10 nm にして調べた。

【0025】 図 6 から、本発明で用いる酸化力の高い酸化種（O^{*}、O₃）により形成された酸化膜は、従来の乾燥酸素により形成された熱酸化膜に比べて、ゲート電圧シフトが小さいことが分る。

【0026】 これは、本発明で用いる酸化力の高い酸化種により形成された酸化膜は、従来の乾燥酸素により形成された熱酸化膜に比べて、電子トラップの生成が抑制されていることを意味している。

【0027】 図 7 は、酸化種と絶縁破壊に至るまでにゲ

5

ート絶縁膜を通過した電子の総量 Q_{bd} との関係を調べた結果を示す図である。ここでは、電流密度 J_g 、ゲート電極極性、ゲート絶縁膜膜厚 T_{ox} 、通過電荷量 Q をそれぞれ 0.1 A/cm^2 、マイナス、 10 nm 、 6 C/cm^2 にして調べた。

【0028】図7から、本発明で用いる酸化力の高い酸化種により形成された酸化膜は、従来の乾燥酸素により形成された熱酸化膜に比べて、総量 Q_{bd} が大きいことが分る。

【0029】これは、本発明で用いる酸化力の高い酸化種により形成された酸化膜は、従来の乾燥酸素により形成された熱酸化膜に比べて、電子トラップの生成が抑制されているため、ゲート絶縁膜中にトラップされる電子が減少したからである。

【0030】本発明者等は、酸化力の高い酸化方法による酸化膜において電子トラップの生成が抑制される理由は、酸化力の高い酸化種が酸化膜表面からシリコン基板と酸化膜との界面まで拡散し、この界面および酸化膜全体が効率良く酸化されることにより、平坦な界面が形成されるとともに、緻密な SiO_2 網目構造が形成されるからだと考えている。

【0031】このような酸化力の高い酸化種によるシリコン基板と酸化膜との界面の平坦化作用および酸化膜全体における高い酸化作用を、窒化酸化シリコン膜の改質に適用することにより、従来の乾燥酸素を用いた熱酸化による改質方法に比べて、シリコン層と窒化酸化シリコン膜との界面を平坦化できるとともに、酸化シリコン膜を窒化した際に形成される窒化酸化シリコン膜中の $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{N}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{N}:$ （ \cdot 印は1つのダングリングボンド、 $:$ 印は2つのダングリングボンドを示して）などのトラップサイトを、より効率良く解消することができ、信頼性の高い窒化酸化シリコン膜を形成できるようになる。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態（実施形態）を説明する。

（第1の実施形態）図1は、本発明の第1の実施形態に係る n チャネルMOSトランジスタの素子構造を示す工程断面図である。

【0033】図中、11は p 型シリコン基板を示しており、この p 型シリコン基板11の表面にトレンチ溝が形成されている。本実施形態では、このトレンチ溝をシリコン酸化膜12により埋め込むことで、素子分離領域を行なっている。なお、LOCOS等により素子分離を行なっても良い。

【0034】シリコン酸化膜12により規定され素子領域のシリコン基板11の表面には、ソース領域15およびドレイン領域16としての高濃度の n 型不純物拡散層が形成されている。

【0035】また、 p 型シリコン基板11上には、本発

6

明を適用したゲート酸化膜13としてのオキシナイトライド膜が形成されており、このゲート酸化膜13上には、第1のゲート電極14としての砒素を含有したポリシリコン膜が形成されている。

【0036】そして、基板全面にはシリコン酸化膜17が堆積されており、このシリコン酸化膜17に開孔されたコンタクトホールを介して、同一の Al 膜等の導電膜をパターニングして形成されたソース電極18s、第2のゲート電極18g、ドレイン電極18dが、それぞれ、ソース領域15、第1のゲート電極14、ドレイン領域16に設けられている。

【0037】図2、図3は、図1の n チャネルMOSトランジスタの製造方法を示す工程断面図である。まず、図2(a)に示すように、 p 型シリコン基板11の表面にトレンチ溝19を形成した後、例えば、液相CVD法等のCVD法を用いて、シリコン酸化膜12によりトレンチ溝19を埋め込み、素子分離を行なう。

【0038】次に図2(b)に示すように、 p 型シリコン基板11を 1000°C の乾燥酸素雰囲気中に晒して、厚さ 5 nm の熱酸化シリコン膜（不図示）を形成した後、 1000°C において5分間、 10% の濃度のアンモニアガス雰囲気中に晒して、上記熱酸化シリコン膜を窒化してゲート酸化膜となる窒化酸化シリコン膜20を形成する。

【0039】次に図2(c)に示すように、 p 型シリコン基板11を、例えば、 900°C の酸素ラジカル雰囲気中に、例えば、8分間晒して、窒化酸化シリコン膜20を再酸化して、ゲート酸化膜13としてのオキシナイトライド膜を形成する。ここでは、シリコンを酸化、窒化、再酸化して得られた膜をオキシナイトライド膜（ SiO_xN_y 膜）と称している。

【0040】上記酸素ラジカルによる窒化酸化シリコン膜20の再酸化は、例えば、図4に示す装置を用いて行なう。なお、図4に示した装置は、酸素ラジカルを用いなくても再酸化を行なえるものであり、本実施形態の再酸化には不要な構成も示されている。また、図中、添字を除いて同じ数字の参照番号は同じ構成要素を示している。

【0041】本実施形態では、酸化種源として O_2 ガスを用いるが、上記装置は、 NO_2 ガス、 N_2O ガス、 N ガスを用いることができる構成になっている。酸素ラジカルは、酸素（ O_2 ）ガスを、マスフローコントローラ287、バルブ277、配管26を通して、シリコン基板11を設置した石英管21内に導入し、この酸素ガスをプラズマ放電することにより生成する。このようにして生成された酸素ラジカルはダウンフローによりシリコン基板11に供給される。

【0042】ここで、石英管21内の圧力は、排気系により、例えば、 5 Torr であり、また、酸素流量はマスフローコントローラ28によって制御され、例えば、

7

800 sccmである。

【0043】好ましくは、精製工程として、酸素ガスをガス精製器29に通し、酸素ガスに微量に混入している、例えば、水分や二酸化炭素等の不純物を取り除く。プラズマ放電は、例えば、石英管21外に設置したキャビティ（プラズマ発生用放電電極）22を用いて行ない、放電出力は、例えば、100Wとする。

【0044】好ましくは、光源33により波長175nm以下の光をシリコン基板11に照射し、基板表面近傍の酸素分子を励起し、プラズマダウフローから供給される酸素ラジカルである酸素原子O（1D）およびO（3P）の濃度を高める。

【0045】より好ましくは、基板表面付近に波長175nm以下および308nm以下の二種類の光を照射し、酸素分子からO（1D）を選択的に高濃度に生成させ、オキシナイトライド膜と反応させる。これにより、さらに高い膜質改善の効果が得られる。また、シリコン基板11は、例えば、ヒーター23により加熱する。

【0046】次に図3（a）に示すように、第1のゲート電極14としての砒素をドーブしたポリシリコン膜を低圧CVD法を用いて650℃において基板全面に堆積した後、上記ポリシリコン膜、上記オキシナイトライド膜を反応性イオンエッチング法を用いて連続的にエッチングして、上記ポリシリコン膜、上記オキシナイトライド膜を所定のゲート形状にする。

【0047】次に図3（b）に示すように、加速電圧40keV、ドーズ量 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の条件で、ゲート電極14をマスクとして基板表面に砒素イオンを注入して、ソース領域15およびドレイン領域16を自己整合的に形成する。この後、同図（b）に示すように、低圧CVD法を用いて、シリコン酸化膜17を基板全面に形成する。

【0048】次に図3（c）に示すように、ソース領域15、ドレイン領域16およびゲート電極14に接続を取るためのコンタクトホールをシリコン酸化膜17に開孔する。

【0049】次に同図（c）に示すように、基板全面にAl膜を形成した後、このAl膜をパターニングして、ソース電極18s、第2のゲート電極18g、ドレイン電極18dを形成する。

【0050】本実施形態の方法に従って製造したnチャネルMOSトランジスタを、基板表面から10度の角度で切断し、その断面を透過型電子顕微鏡（TEM）により観測した。

【0051】その結果、ポリシリコン膜14から概ね6nmの位置において、アモルファスなゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）13の格子像の中に、緻密なSiO₂網目構造と疎密なSiO₂網目構造との急峻な界面が観測された。

【0052】この急峻な界面が観測された位置は、基板

8

表面に対して垂直な方向に換算すると、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）13のゲート電極（ポリシリコン膜）14側から概ね1nmの位置に相当する。

【0053】また、TEMによる観測から、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）13とシリコン基板11との界面の平坦性が、従来技術である熱酸化により再酸化された形成されたオキシナイトライド膜とシリコン基板との界面の平坦性より、高くなることが分かった。

【0054】本実施形態によれば、窒化酸化シリコン膜20を、従来の乾燥酸素より酸化力の高い酸化種である酸素ラジカルによって、再酸化することにより、酸化シリコン膜を窒化して窒化酸化シリコン膜20を形成する工程で発生する窒化酸化シリコン膜20中のトラップサイトを効率よく解消され、電子トラップ発生が抑えられる。それとともに、窒化シリコン膜20とシリコン基板11との界面が平坦化される。

【0055】また、窒化酸化シリコン膜20中の窒素原子によるオキシナイトライド化の効果は存在するために、膜質の強化が同時に達成される。さらに、本実施形態が従来と異なる点は基本的には酸化種の違いだけであるので、プロセス数が増加したり、プロセスが複雑になるという問題もない。

（第2の実施形態）次に本発明の第2の実施形態に係るnチャネルMOSトランジスタの製造方法について説明する。

【0056】本実施形態の製造方法が第1の実施形態と異なる点は、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）の形成にある。すなわち、本実施形態では、図2（c）の工程で、シリコン基板を、例えば、900℃のオゾン雰囲気中に、例えば、12分間晒して、窒化酸化シリコン膜を再酸化することにより、オキシナイトライド膜を形成する。

【0057】上記オゾンによる窒化酸化シリコン膜の再酸化は、例えば、図4に示す装置を用いて行なう。なお、図4に示した装置は、オゾンを用いなくても再酸化を行なえるものであり、本実施形態の再酸化には不要な構成も示されている。

【0058】本実施形態では、酸素（O₂）ガスの流量をマスフローコントローラ287により制御して、例えば、流量800 sccmの酸素ガスをオゾナイザー25に導入し、例えば、濃度7%（O₃/O₂）のオゾン含有ガスを発生させる。このオゾン含有ガスをオゾン源として用い、これを石英管21内に導入する。石英管21内の雰囲気圧力は排気系により、例えば、5 Torrとする。

【0059】ここで、好ましくは、オゾナイザー25に導入する酸素ガスを精製するために、酸素ガスをガス精製器29に通して、酸素ガスに微量に混入している、例えば、水分や二酸化炭素等の不純物を取り除く。

【0060】なお、オゾン発生源として、オゾナイザー

以外に、例えば、石英管 21 内の酸素流に、光源 24 により紫外線を照射しても良い。好ましくは、オゾナイザー 25 により生成されたオゾン含有ガスを石英管 21 内に導入するとともに、光源 33 によりシリコン基板 11 に波長 175 nm 以下の光を照射して、基板表面近傍の酸素分子を励起して、オゾンの分解により発生する酸素原子 O (¹D) および O (³P) の濃度を高める。

【0061】より好ましくは、オゾナイザー 25 により生成されたオゾン含有ガスを石英管 21 内に導入するとともに、光源 34 によりシリコン基板 11 に波長 175 nm 以下および 308 nm 以下の二種類の光を照射し、酸素分子から O (¹D) を選択的に高濃度に生成させ、オキシナイトライド膜と反応させる。これにより、さらに高い膜質改善の効果が得られる。また、シリコン基板 11 は、例えば、ヒーター 23 により加熱する。

【0062】本実施形態の方法に従って製造した n チャネル MOS トランジスタを、基板表面から 10 度の角度で切断し、その断面を TEM により観測した。その結果、ゲート電極 (ポリシリコン膜) から概ね 6 nm の位置において、アモルファスなゲート酸化膜 (オキシナイトライド膜) の格子像の中に、緻密な SiO₂ 網目構造と疎密な SiO₂ 網目構造との急峻な界面が観測された。

【0063】この急峻な界面が観測された位置は、基板表面に対して垂直な方向に換算すると、ゲート酸化膜 (オキシナイトライド膜) のゲート電極 (ポリシリコン膜) 側から概ね 1 nm の位置に相当する。

【0064】また、TEM による観測から、ゲート酸化膜 (オキシナイトライド膜) 13 とシリコン基板 11 との界面の平坦性が、従来技術である熱酸化により再酸化された形成されたオキシナイトライド膜とシリコン基板との界面の平坦性より、高くなることが分かった。本実施形態でも第 1 の実施形態と同様の効果が得られる。

(第 3 の実施形態) 次に本発明の第 3 の実施形態に係る n チャネル MOS トランジスタの製造方法について説明する。

【0065】本実施形態の製造方法が第 1 の実施形態と異なる点は、ゲート酸化膜 (オキシナイトライド膜) の形成にある。すなわち、本実施形態では、図 2 (c) の工程で、シリコン基板を、例えば、900℃の水分子を含むガスのプラズマ中に、例えば、5 分間晒して、窒化酸化シリコン膜を再酸化することにより、オキシナイトライド膜を形成する。

【0066】上記水分子を含むガスのプラズマによる窒化酸化シリコン膜の再酸化は、例えば、図 4 に示す装置を用いて行なう。なお、図 4 に示した装置は、水分子を含むガスのプラズマを用いなくても再酸化を行なえるものであり、本実施形態の再酸化には不要な構成も示されている。

【0067】水分子を含むガスのプラズマは、水蒸気プ

ラズマ放電のダウフローにより発生させる。水蒸気は、例えば、H₂O が入った石英製液体容器 30 をヒーター 31 により加熱して発生させる。

【0068】水蒸気流量は、例えば、マスフローコントローラ 28g により制御し、その流量は、例えば、800 sccm とする。また、水蒸気の凝縮を防ぐために、バルブ 27₁₅~27₂₀、マスフローコントローラ 28g および石英製液体容器 30 側の配管 26 をヒーター 32 により加熱する。この水蒸気を石英管 21 内に導入する。また、シリコン基板 11 は、例えば、ヒーター 23 により加熱する。

【0069】雰囲気圧力は、例えば、5 Torr とする。プラズマ放電は、例えば、石英管 21 外に設置したキャビティ (プラズマ発生用放電電極) 22 を用いて行ない、放電出力は、例えば、100W とする。

【0070】なお、単に水蒸気を石英管 21 内に導入するのではなく、石英管 21 内に水蒸気プラズマを導入するとともに、光源 33 により波長 175 nm 以下の光をシリコン基板 11 に照射し、水蒸気プラズマ中の酸素分子などの中間生成物を励起し、基板近傍の酸素原子 O (¹D) および O (³P) の濃度を高めることが好ましい。

【0071】より好ましくは、石英管 21 内に水蒸気プラズマを導入するとともに、基板表面付近に波長 175 nm 以下および 308 nm 以下の二種類の光を照射し、酸素分子から O (¹D) を選択的に高濃度に生成させ、オキシナイトライド膜と反応させる。これにより、さらに高い膜質改善の効果が得られる。

【0072】本実施形態の方法に従って製造した n チャネル MOS トランジスタを、基板表面から 10 度の角度で切断し、その断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観測した。

【0073】その結果、ポリシリコン膜から概ね 6 nm の位置において、アモルファスなゲート酸化膜 (オキシナイトライド膜) の格子像の中に、緻密な SiO₂ 網目構造と疎密な SiO₂ 網目構造との急峻な界面が観測された。

【0074】この急峻な界面が観測された位置は、基板表面に対して垂直な方向に換算すると、ゲート酸化膜 (オキシナイトライド膜) のゲート電極 (ポリシリコン膜) 側から概ね 1 nm の位置に相当する。

【0075】また、TEM による観測から、ゲート酸化膜 (オキシナイトライド膜) 13 とシリコン基板 11 との界面の平坦性が、従来技術である熱酸化により再酸化された形成されたオキシナイトライド膜とシリコン基板との界面の平坦性より、高くなることが分かった。本実施形態でも第 1 の実施形態と同様な効果が得られる。

【0076】上記各実施形態において、シリコン基板を酸化して酸化シリコン膜を形成する工程 (酸化工程)、この酸化シリコン膜を窒化して窒化酸化シリコン膜を形

成する工程（窒化工程）、この酸化窒化シリコン膜を再酸化して改質する工程（再酸化工程）は、同一の真空槽を用いることにより、真空を破らずに連続的に行なうことが好ましい。

【0077】真空層が同一でない場合は、複数の真空槽を、例えば、搬送管によって結合して、例えば、窒素ガス、アルゴンガスあるいは真空中でシリコン基板を搬送することにより、上記酸化工程、窒化工程、再酸化工程を真空を破らずに連続的に行なうことが好ましい。

【0078】工程によって真空槽を使い分ける製造装置を用いれば、工程を切り替える際の真空層内のガスパージが不要となるため、製品製造時間の短縮化を図れるようになる。

【0079】一方、同一の真空槽で連続工程を行なう製造装置は、構造が比較的単純なため経済的である。いずれのタイプの製造装置も、真空を破らずに各工程を行なえるので、電気的信頼性の高い絶縁膜を容易に形成できるようになる。また、概ね真空槽のベース圧力が低い方が良い結果が得られる。

【0080】上記酸化工程、窒化工程、再酸化工程を、同一の真空槽で真空を破らずに連続的に行なうことは、例えば、図4に示した装置により可能である。すなわち、上記酸化工程は、例えば、マスフローコントローラ287により流量を制御された酸素（ O_2 ）ガスを、石英管21内のシリコン基板11に導入して行なう。シリコン基板11は例えばヒーター23により加熱する。

【0081】上記酸化工程に続く窒化工程は、例えば、石英管21内を窒素ガスでパージしながらヒーター23の出力を調節し、シリコン基板11を窒化に適した温度に設定した後に、石英管21内のシリコン基板11に導入するガスを、例えば、マスフローコントローラ288により流量を制御された10%の濃度のアンモニア（ NH_3 ）ガスに切り替える。

【0082】上記窒化工程に続く再酸化工程は、例えば、石英管21内を窒素ガスでパージしながらヒーター23の出力を調節し、シリコン基板11を再酸化に適した温度に設定した後に、石英管21内のシリコン基板11に導入するガスを、例えば、上記第1から第3の実施形態に述べたように、例えば、プラズマ発生用放電電極22によって発生される酸素ラジカルまたは水蒸気プラズマあるいは例えばオゾンナイザー25を用いて発生されるオゾンに切り替える。

【0083】上記第1から第3の実施形態においてTEMによって観測された、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）中における、ゲート電極（ポリシリコン膜）側から1nmの位置の急峻な界面は、二種類の活性な酸素原子O（1D）およびO（3P）の電子スピン状態の相違に由来すると考えられる。

【0084】すなわち、O（1D（シングレット（1重項）-D））は、二個の価電子がアップ・スピンとダウ

ン・スピンなので、格子欠陥などのトラップサイトに容易に入り込み、トラップサイト周辺の原子と容易に反応して結合を形成しやすい。

【0085】したがって、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）の再酸化工程においては、O（1D）は主として、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）の気相雰囲気側、つまり、ゲート電極（ポリシリコン膜）側近傍において反応する。

【0086】一方、O（3P（トリプレット（3重項）-P））は、二個の価電子がいずれもアップ・スピンあるいはダウン・スピンなので、O（1D）に比べると、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）中のトラップサイトとの反応性は低い。

【0087】したがって、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）の再酸化工程において、O（3P）はゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）の気相雰囲気側からシリコン基板側の方向に対して、O（1D）の場合より拡散長が大きい。

【0088】以上のべたようなオキシナイトライド膜の気相雰囲気側におけるO（1D）とO（3P）の拡散長の相違から、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）のゲート電極（ポリシリコン膜）側から1nm以内の領域では、主としてO（1D）がオキシナイトライド膜と反応する。

【0089】一方、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）のゲート電極（ポリシリコン膜）側から1nm以上の領域では、主としてO（3P）がゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）と反応する。

【0090】したがって、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）のゲート電極（ポリシリコン膜）側から概ね1nm以内の領域は、ゲート電極（ポリシリコン膜）側から概ね1nm以上の領域より酸素原子濃度が高くなり、ゲート電極（ポリシリコン膜）側から概ね1nmの位置に急峻な界面が形成されたものと考えられる。

【0091】再酸化温度を室温付近まで下げると、O（1D）とO（3P）の拡散長の相違が大きくなり、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）内の界面がより急峻になる。

【0092】O（1D）を選択的に高濃度に生成させて窒化酸化シリコン膜を再酸化すると、膜質改善効果が高まったことは、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）のゲート電極（ポリシリコン膜）側から概ね1nm以内の領域が、反応性の高いO（1D）の増加によりさらに緻密になったためと考えられる。

【0093】上記第1～第3の実施形態において、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）13とシリコン基板11との界面の平坦性が、従来技術である乾燥酸素による熱酸化によって再酸化されたオキシナイトライド膜のシリコン基板側界面より向上した原因として、酸化種による窒化酸化シリコン膜中の拡散効率の相違と、窒化酸

13

化シリコン膜とシリコン基板との界面における反応性の相違とが考えられる。

【0094】図8は、酸化種の違いによる再酸化作用の相違を示す概念図であり、酸化種の違いによる膜中のトラップサイト（例えば、 $\text{Si}-\text{N}\cdot-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{N}\cdot-\text{Si}$ ）の修復効率の相違を示している。

【0095】図8を用いて、酸化種の違いによるゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）とシリコン基板との界面の平坦化の相違を説明する。本発明では、 O （1D）や O （3P）を始めとする活性な酸化種が、窒化酸化シリコン膜中に存在する窒素原子に阻害されずに、効率良く膜中を拡散する。したがって、窒化酸化シリコン膜とシリコン基板との界面に酸化種が効率良く供給されることにより、界面における酸化反応が促進され、界面が平坦化される。界面の平坦化には、活性な酸化種が界面において効率良く $\text{Si}-\text{Si}$ 結合間に入り込み、シリコン基板を1原子層づつ酸化する作用（layer-by-layer反応）も寄与していると考えられる。

【0096】これに対し、従来技術である乾燥酸素による熱酸化による再酸化では、窒化酸化シリコン膜中に存在する窒素原子によって、上記第1～第3の実施形態において用いられた O （1D）や O （3P）のような活性種より形状の大きい酸化種である酸素分子（ O_2 ）の膜中における拡散が阻害される。したがって、窒化酸化シリコン膜とシリコン基板との界面への酸化種が供給が不十分になり、界面における酸化反応が不均一になり、界面の平坦性は本発明よりも悪くなる。酸素分子は、界面において $\text{Si}-\text{Si}$ 結合間に酸素原子を挿入する作用が弱いことも、界面において酸化が不均一に進み、界面の平坦性が劣化する原因になると考えられる。

【0097】本発明によるゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）とシリコン基板との界面の平坦性の向上により、ゲート酸化膜の界面近傍におけるトラップサイト密度を抑制するとともに、膜中における絶縁破壊電流のバス形成を抑制する効果が得られる。

【0098】酸素原子を有する分子を含むガス雰囲気のパラズマは、 O （1D）や O （3P）を始め、酸化シリコン膜の窒化工程で形成されるトラップサイトを効率よく修復し、窒化酸化シリコン膜とシリコン基板との界面を平坦化するのに有効な、酸素原子からなる活性な酸化種を含んでいる。したがって、 O （1D）や O （3P）を、ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）の再酸化工程において用いると、信頼性の高い絶縁膜を得ることができる。

【0099】好ましくは、第1、第2の実施形態において述べた酸素ラジカルやオゾンとともに、一酸化窒素（ NO ）、二酸化窒素（ NO_2 ）、一酸化二窒素（ N_2O ）のような、オキシナイトライド膜と同じ元素（窒素、酸素）から構成されるガスのパラズマ、あるいは第3の実施形態で述べた水蒸気パラズマとともに、過酸化

14

水素（ H_2O_2 ）のような、加熱により膜中から容易に脱離する原子（例えば水素原子）と酸素原子とからなるガスのパラズマを用いると良い。これは、例えば、図4に示した装置を用いて実施できる。

【0100】なお、本発明は上述した実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態では、酸素ラジカルまたはオゾンを含む雰囲気、あるいは水蒸気パラズマを用いて再酸化する工程では、例えば、酸化温度、気体流量、雰囲気圧力、パラズマ放電出力、あるいはオゾン濃度などのプロセス条件が異なっても、従来よりも信頼性の高いゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）を得ることができる。

【0101】酸素パラズマ、オゾン、あるいは水蒸気パラズマの発生方法として、例えば、レーザーや紫外ランプなどの励起光源、平行平板パラズマ、あるいはラジカルビーム源を用いても良い。

【0102】また、複数の酸化種の発生方法を組み合わせても良く、例えば、オゾンを含む雰囲気のパラズマ、あるいは酸素と水蒸気との混合気体のパラズマなどによっても、同様の膜質改善効果を得ることができる。

【0103】パラズマにより酸素原子を含む活性種を発生させる原料ガスとして、酸素や水蒸気の他に、過酸化水素、一酸化窒素（ NO ）、二酸化窒素（ NO_2 ）、一酸化二窒素（ N_2O ）などの酸素原子を含むガスを用いても良い。これは、例えば、図4に示した装置を用いて実施できる。

【0104】図4には、各実施形態に対応できる装置を示したが、例えば、酸化種として酸素ラジカルのみを用いる場合、オゾンのみを用いる場合、あるいは水蒸気パラズマのみを用いる場合など、図4に示される装置構成の一部のみを使用する場合には、その部分のみの装置構成としても良い。

【0105】また、シリコン基板を加熱するためのヒーター23は抵抗加熱を利用したものであるが、赤外線ランプによる輻射加熱を利用したものでも良い。また、シリコン基板を酸化して酸化シリコン膜を形成する工程において、乾燥酸素でなく、例えば、酸素ラジカルまたはオゾンを含む雰囲気、水分子を含むガス雰囲気のパラズマ、塩素および酸素を含むガス雰囲気、あるいは水蒸気を含むガス雰囲気を酸化種として用いることで、より信頼性の高いゲート酸化を得ることができる。

【0106】また、酸化シリコン膜を窒化して窒化酸化シリコン膜を形成する工程において、例えば、亜酸化窒素ガスや一酸化窒素ガス等のガスを用いたり、窒素のイオン注入を用いたり、あるいは窒素原子を有する分子を含むガス雰囲気のパラズマを用いて行なっても良い。また、窒素を導入する際の温度を上記実施形態の場合よりも低温にしても良い。

【0107】また、上記実施形態では、本発明を通常のMOSトランジスタのゲート酸化膜に適用した場合につ

15

いて説明したが、本発明は他の半導体素子にも適用できる。例えば、EEPROMのトンネルゲート酸化膜に適用することができる。この場合、絶縁破壊耐性を改善でき、さらに、ストレス誘起リーク電流を抑制したトンネルゲート酸化膜を実現でき、EEPROMの信頼性を大幅に向上させることが可能になる。特に、トンネル酸化膜に負荷がかかり易い書き込み・消去速度が速いEEPROMに有効である。その他、本発明の技術的範囲で、種々変形して実施できる。

【0108】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、従来の乾燥酸素より酸化力の高い酸化種により、窒化酸化シリコン膜を再酸化することにより、従来よりも信頼性の高い窒化酸化シリコン膜を形成できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態に係るnチャネルMOSトランジスタの素子構造を示す工程断面図

【図2】図1のnチャネルMOSトランジスタの前半の製造方法を示す工程断面図

【図3】図1のnチャネルMOSトランジスタの後半の製造方法を示す工程断面図

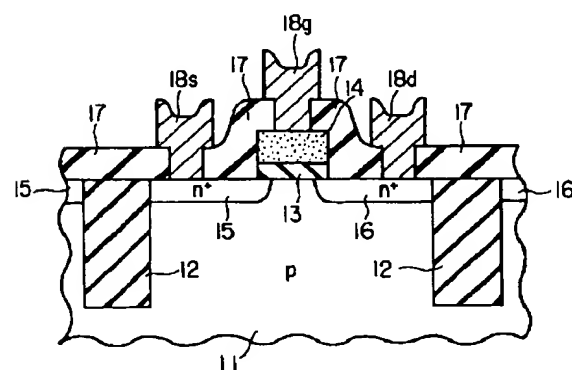
【図4】ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）の作成に使用する装置の概略構成を示す模式図

【図5】酸化種と酸化時間と酸化速度との関係を示す図

【図6】酸化種とゲート電圧シフトとの関係を示す図

【図7】酸化種と絶縁破壊に至るまでにゲート絶縁膜を通過した電子の総量 Q_{bd} との関係を示す図

【図1】



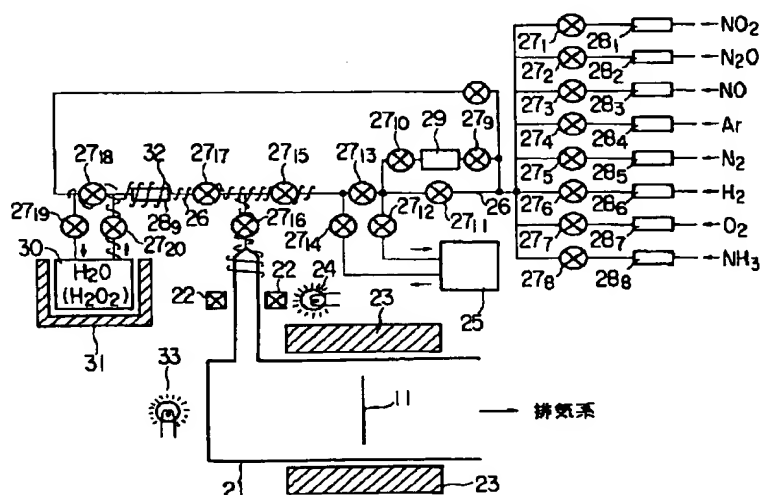
16

*【図8】酸化種の違いによる窒化酸化シリコン膜の再酸化作用の相違を説明するための図

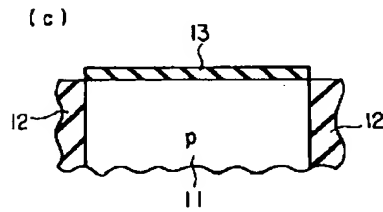
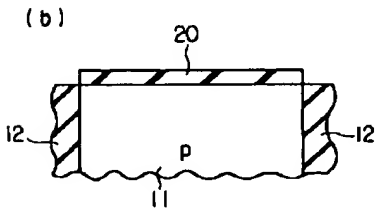
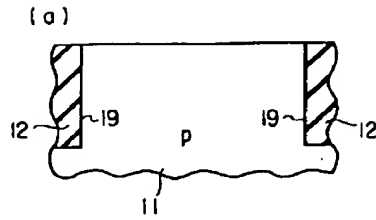
【符号の説明】

- 11…p型シリコン基板
- 12…シリコン酸化膜（素子分離絶縁膜）
- 13…ゲート酸化膜（オキシナイトライド膜）
- 14…第1のゲート電極（砒素ドーパポリシリコン膜）
- 15…ソース領域（n型不純物拡散層）
- 16…ド레인領域（n型不純物拡散層）
- 18s…ソース電極
- 18g…第2のゲート電極
- 18d…ド레인電極
- 19…トレンチ溝
- 20…窒化酸化シリコン膜
- 21…石英管
- 22…プラズマ発生用放電電極
- 23…ヒーター
- 24…光源
- 25…オゾンナイザー
- 26…配管
- 271～2720…バルブ
- 281～289…マスフローコントローラ
- 29…ガス精製器
- 30…石英製液体容器
- 31…ヒーター
- 32…ヒーター
- 33…光源

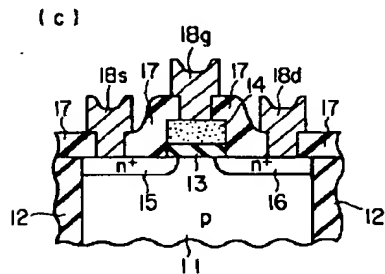
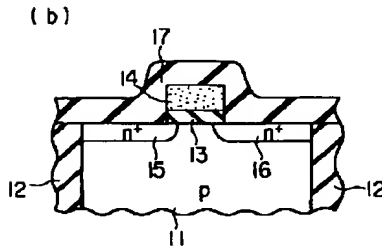
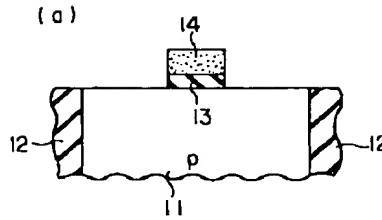
【図4】



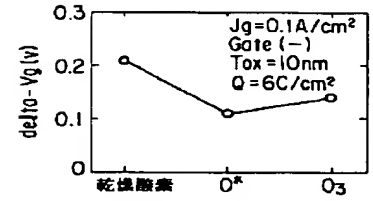
【図 2】



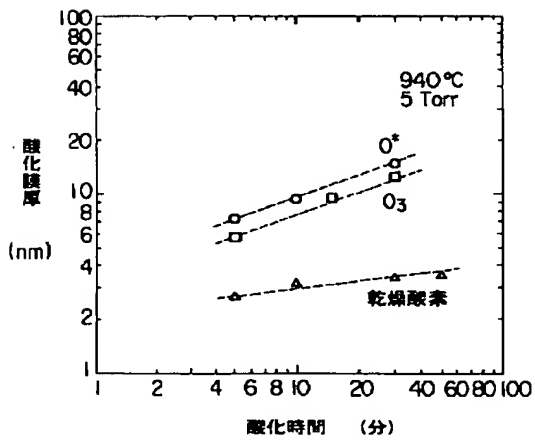
【図 3】



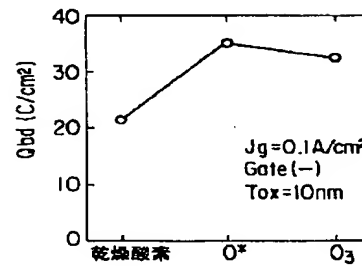
【図 6】



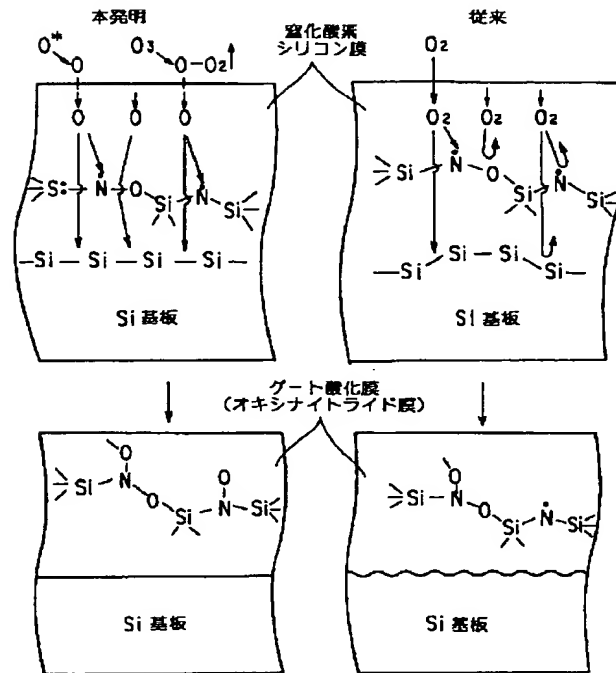
【図 5】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 仁
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内